

คอ 221 เคมีอินทรีย์ทางอุตสาหกรรม

บทที่ 1 การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron configuration)

ปีการศึกษา 2/2557

การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron configuration)

- เลขควอนตัมทั้ง 4
- กฎการจัดเรียงอิเล็กตรอน
- ค่าประจุนิวเคลียสยังผล

เคมีนิวเคลียร์ (Nuclear chemistry)

รัชดาภรณ์ ปันทะรส

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

1

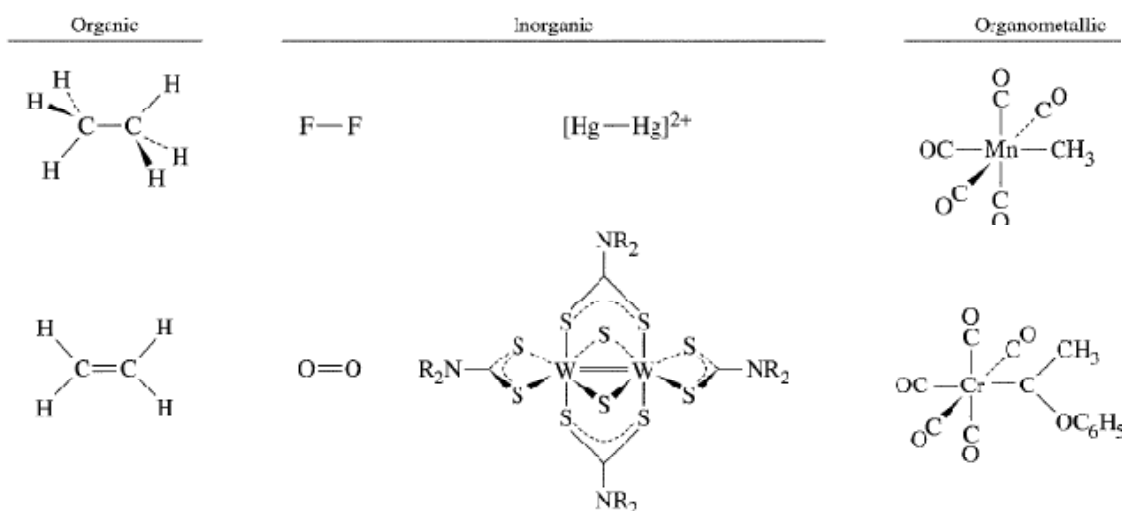
Organic Chemistry เป็นการศึกษาสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและอนุพันธ์ของมัน

Inorganic Chemistry ศึกษาเคมีของทุกสิ่งรวมถึงธาตุในตารางและคาร์บอนซึ่งมีบทบาทในสารประกอบอินทรีย์

Organometallic Chemistry เป็นวิชาที่เชื่อมระหว่างสารประกอบที่ประกอบด้วยโลหะและคาร์บอน ทั้งยังรวมถึงตัวเร่งของปฏิกิริยาของสารประกอบอินทรีย์

Bioinorganic Chemistry เป็นวิชาที่เชื่อมระหว่าง Biochemistry และ Inorganic

Environment Chemistry ได้รวมถึงการศึกษาสารประกอบ inorganic และ organic



2

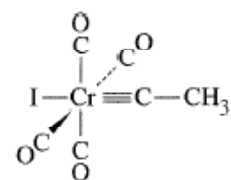
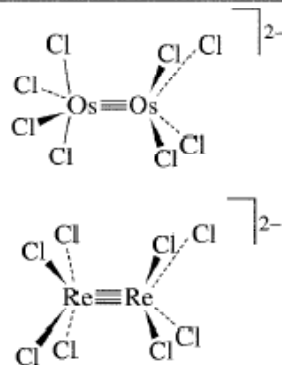


FIGURE 1-5 Inorganic Compounds Containing Pi-bonded Aromatic Rings.

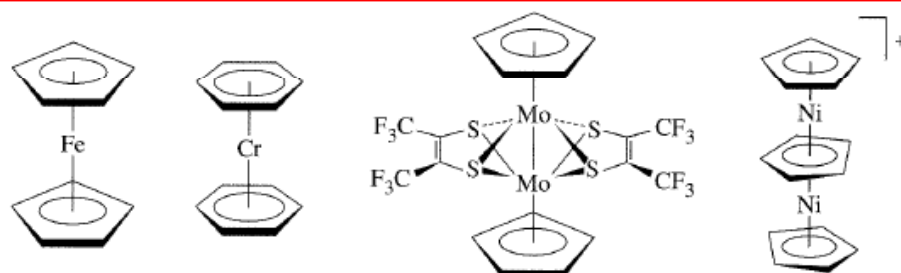
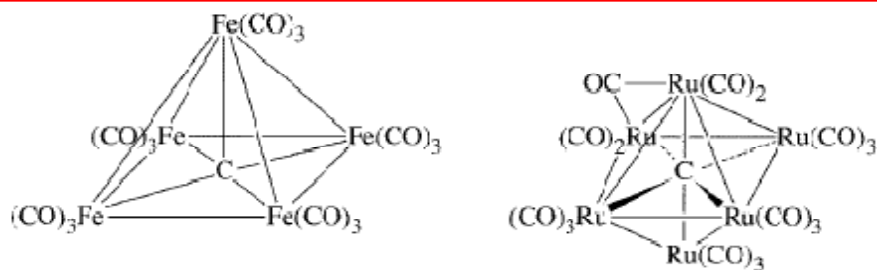
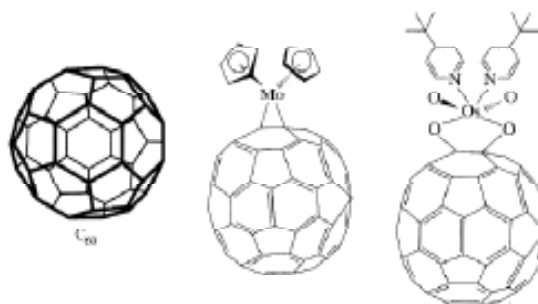


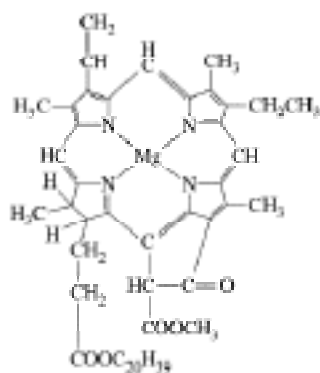
FIGURE 1-6 Carbonyl-centered Metal Clusters.



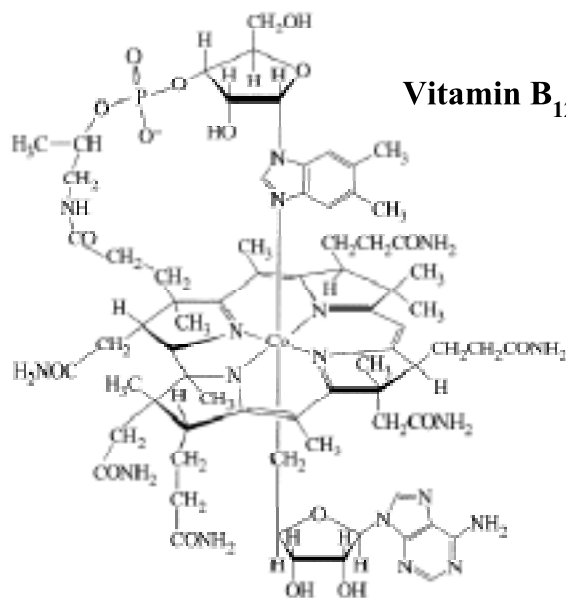
Fulleren compounds

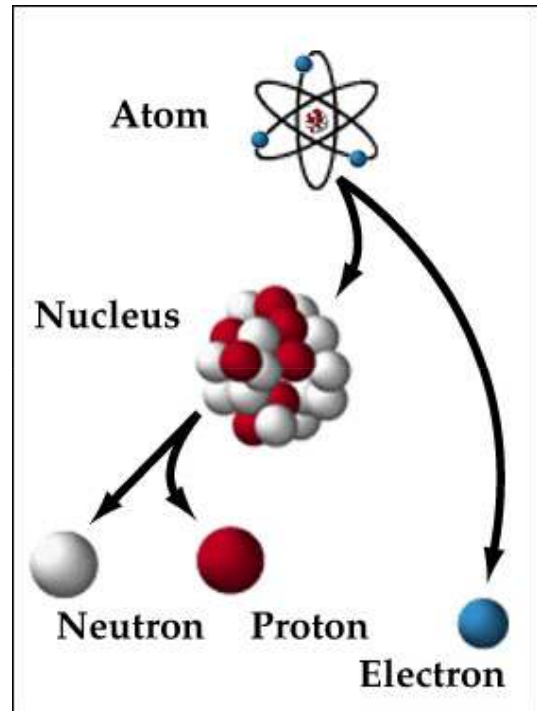
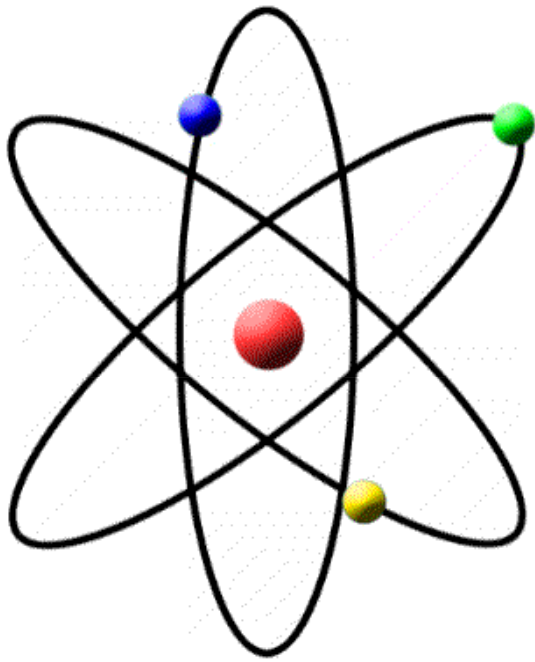


Chlorophyll



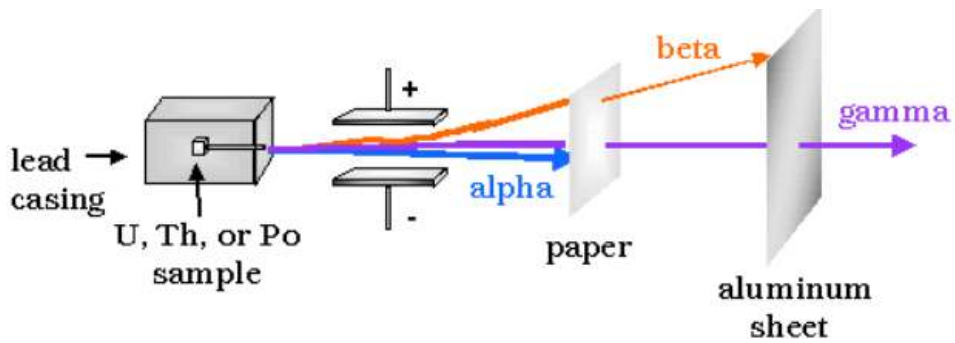
Vitamin B₁₂





5

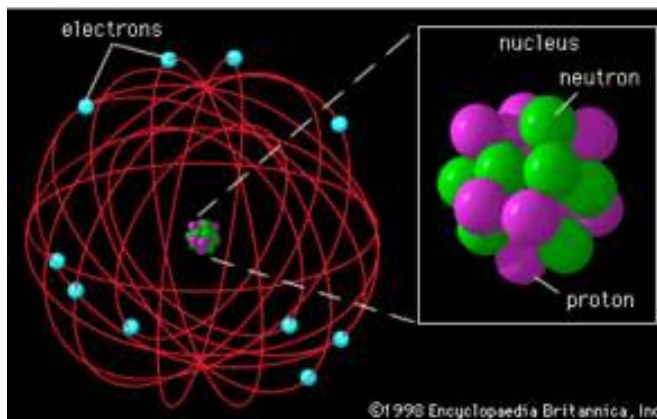
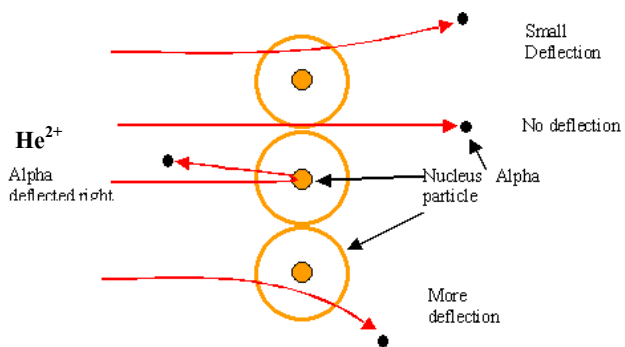
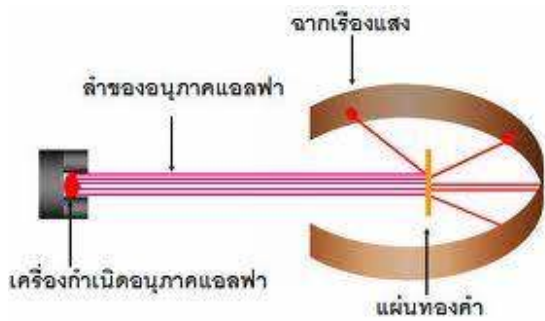
Ernest Rutherford, 1910



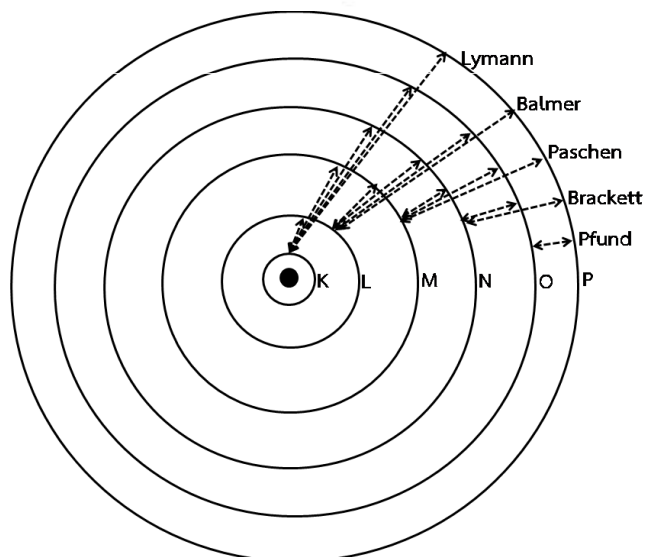
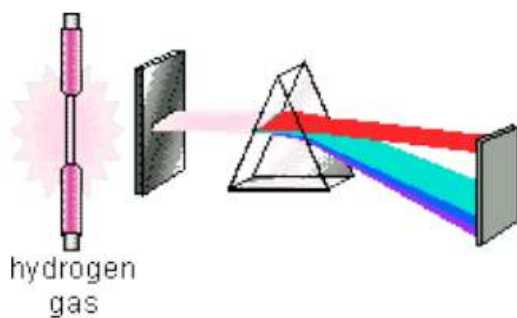
Radiation	Type of Radiation	Mass (AMU)	Charge	Shielding material
Alpha	Particle	4	+2	Paper, skin, clothes
Beta	Particle	1/1836	±1	Plastic, glass, light metals
Gamma	Electromagnetic Wave	0	0	Dense metal, concrete, Earth

6

Ernest Rutherford, 1910



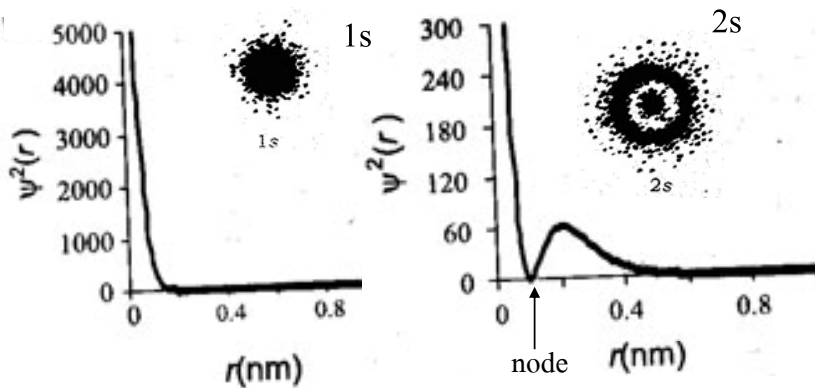
Hydrogen model by Niel Bohr



$$\Delta E = h\nu = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

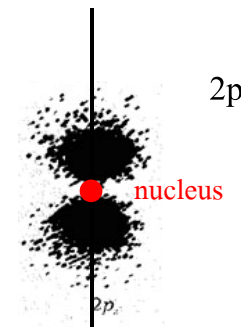
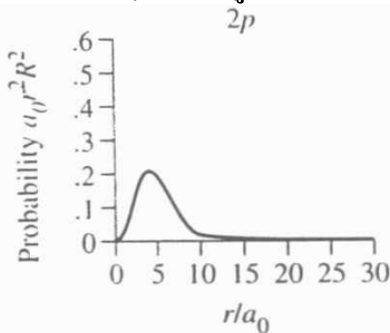
R_H = Rydberg constant = 2.18×10^{-18} Joule
 n = principle quantum number = 1,2,3,...

พิจารณาโอกาสการกระจาย (probability distribution) ของอิเล็กตรอนใน 1s orbital ของ H atom ซึ่งแทนด้วยกราฟระหว่าง Ψ^2 กับระยะทางจากนิวเคลียส (r)



ถ้าเขียนผิวของบริเวณที่มีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน จะได้ผิวเป็นรูปทรงกลม ดังนั้น s orbital มีรูปร่างเป็นทรงกลม (spherical)

ในบริเวณใกล้นิวเคลียสมีโอกาสพบอิเล็กตรอนสูงเรียกว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density) มีค่าสูง



9

<http://chemmaster.co.in/showchapter.php?id=2&ic2=46&title=Structure%20of%20Atom>

Electron configuration (โครงสร้างแบบอิเล็กตรอนในอะตอม)

หมายถึงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของอะตอม (atomic orbital)

ออร์บิทัลของอะตอมถูกกำหนดด้วยเลขควอนตัม 3 ชนิด

1. n (the principle quantum number): เลขควอนตัมหลัก
2. l (azimuthal quantum number หรือ the angular momentum quantum number) เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม
3. m_l (the magnetic quantum number) เลขควอนตัมแม่เหล็ก

1. n (the principle quantum number): เลขควอนตัมหลัก

แสดงระดับพลังงานในอะตอมซึ่งถูกจัดเป็นระดับหลักหรือวง (shell)


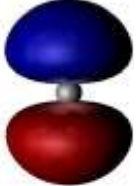
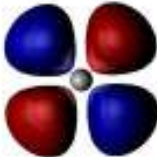

$n = 1$	K shell
$n = 2$	L shell
$n = 3$	M shell
$n = 4$	N shell
$n = 5$	O shell etc.

11

2. l (azimuthal quantum number หรือ the angular momentum quantum number) เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม

l แสดงวงโคจรย่อย (subshell หรือ sublevel) ซึ่งบอกถึงรูปร่างของออร์บิทัล

l มีค่าตั้งแต่ 0, 1, 2, 3, ..., (n-1)

l	0	1	2	3
	s (sharp)	p (principle)	d (diffuse)	f (fundamental)
				

$n = 1$	$l = 0$	K-shell มี 1 subshell คือ s orbital
$n = 2$	$l = 0, 1$	L-shell มี 2 subshell คือ s,p orbital
$n = 3$	$l = 0, 1, 2$	M-shell มี 3 subshell คือ s,p,d orbital
$n = 4$	$l = 0, 1, 2, 3$	N-shell มี 4 subshell คือ s,p,d,f orbital

12

3. m_l (the magnetic quantum number) เลขควอนตัมแม่เหล็ก

m_l แสดงการวางตัว (orientation) ของออร์บิทัล

จำนวนของออร์บิทัลในแต่ละชั้นย่อยถูกกำหนดโดยจำนวนค่าของ m_l ที่มีได้ และออร์บิทัลที่อยู่ในชั้นย่อยเดียวกัน มีระดับพลังงานเท่ากัน (degeneracy)

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$$

$n = 1, \quad l = 0, m_l = 0$ ใน s subshell ประกอบด้วย 1 orbital

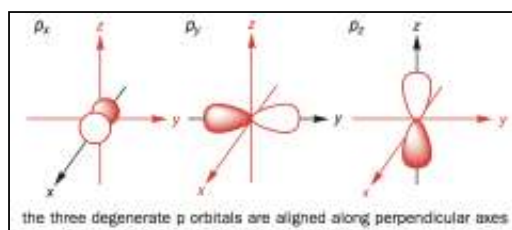
$n = 2, \quad l = 1, m_l = -1, 0, 1$ ใน p subshell ประกอบด้วย 3 orbitals

$n = 3, \quad l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ใน d subshell ประกอบด้วย 5 orbitals

$n = 4, \quad l = 3, m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ใน f subshell ประกอบด้วย 7 orbitals

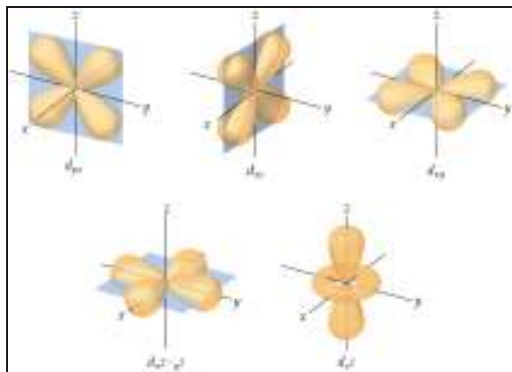
13

p orbital



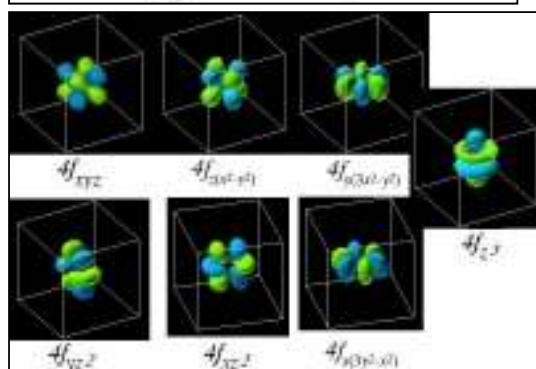
3 degeneracy

d orbital



5 degeneracy

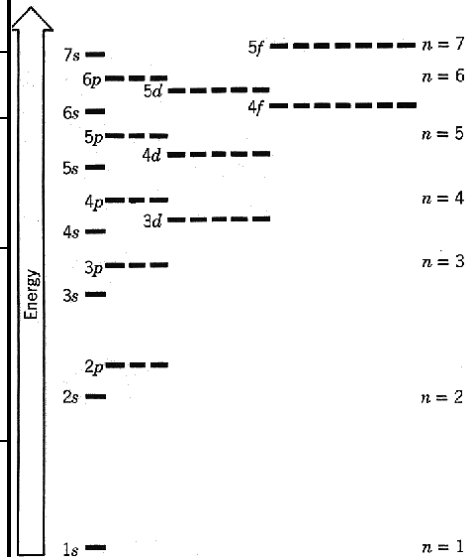
f orbital



7 degeneracy

14

n	shell	Allowed values of ℓ	subshell	Allowed values of m_ℓ	Number of orbital
1	K	0	1s	0	1
2	L	0	2s	0	1
		1	2p	-1,0,1	3
3	M	0	3s	0	1
		1	3p	-1,0,1	3
		2	3d	-2,-1,0,1,2	5
4	N	0	4s	0	1
		1	4p	-1,0,1	3
		2	4d	-2,-1,0,1,2	5
		3	4f	-3,-2,-1,0,1,2,3	7

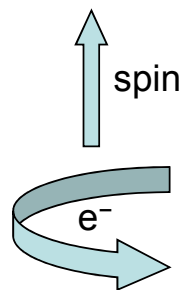


เมื่อ n มีค่าสูงขึ้น ช่องห่างระหว่างระดับพลังงานจะแคบลงทำให้เกิดการซ้อนทับ (overlap) กับ subshell ที่สูงขึ้นไป เช่น 4s subshell มีพลังงานต่ำกว่า 3d subshell การซ้อนทับปรากฏชัดเจนใน shell สูงๆ

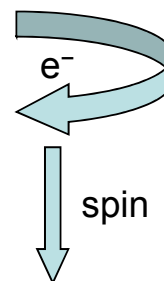
4. m_s (spin quantum number) เลขควอนตัมสปิน

เกิดจากอิเล็กตรอนมีการหมุนรอบตัวเอง ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กอ่อนๆขึ้น ซึ่งอิเล็กตรอนเกิดการสปินได้ 2 ทิศทาง

m_s จึงมี 2 ค่า คือ $+1/2$ (spin up) และ $-1/2$ (spin down)



$$m_s = +1/2 \text{ (spin up)}$$



$$m_s = -1/2 \text{ (spin down)}$$

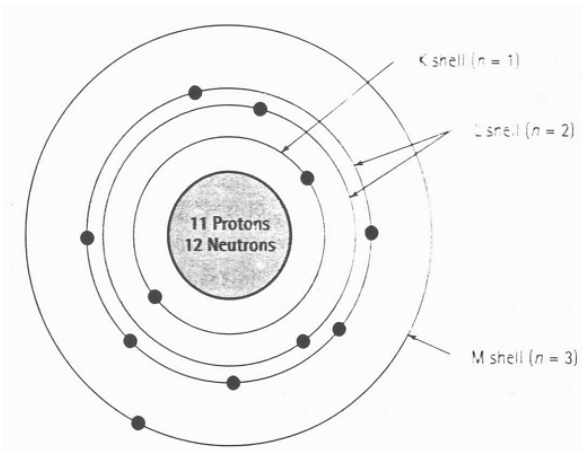


Figure 2.1
The atomic structure of sodium, atomic number 11, showing the electrons in the K, L, and M quantum shell.

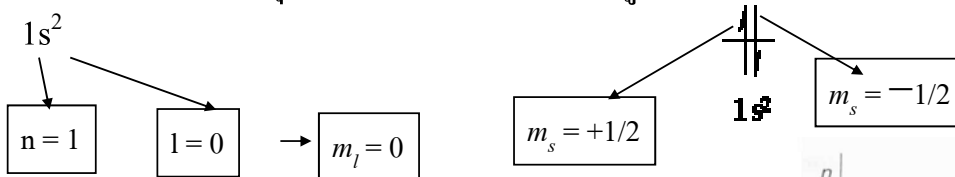
3s ¹	electron 11	$n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$
2p ⁶	electron 10	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 9	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 8	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 7	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 6	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 5	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2}$
2s ²	electron 4	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 3	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
1s ²	electron 2	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 1	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$

Figure 2.2
The complete set of quantum numbers for each of the 11 electrons in sodium.

กฎการจัดเรียงอิเล็กตรอน

1. Pauli exclusion principle (หลักการกีดกันของเพาลี)

“อิเล็กตรอนคู่ใดๆในอะตอมจะมีค่า n, l, m_l และ m_s เหมือนกันทั้ง 4 ค่าไม่ได้” แต่จะมีเหมือนกันได้มากที่สุด 3 ค่า โดยที่อิเล็กตรอนคู่นี้ต้องมีสปินในทิศทางตรงกันข้าม

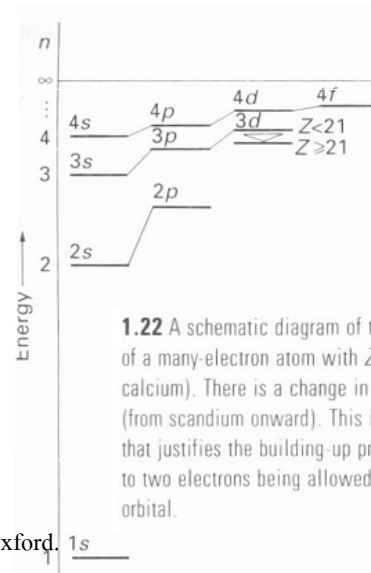


The order of energies in many-electron atoms is

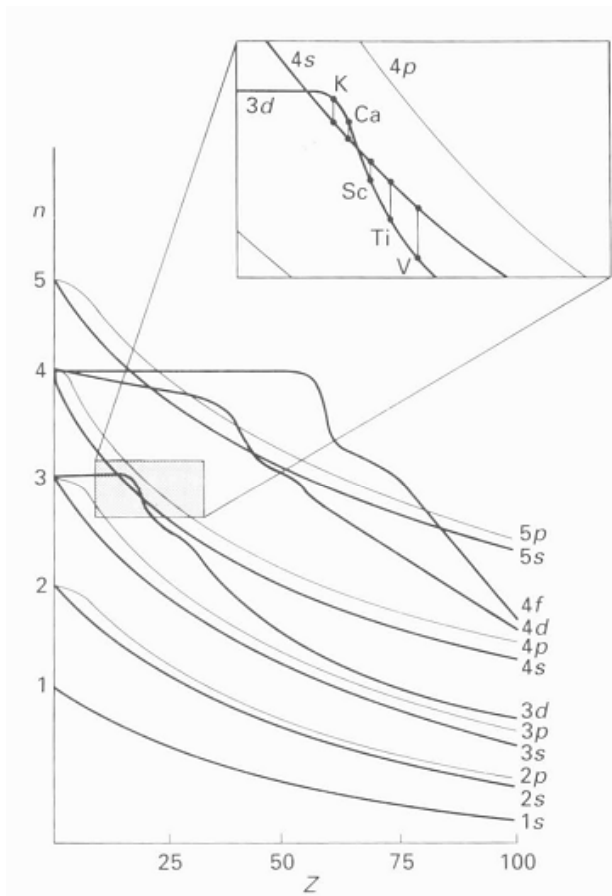
$$ns < np < nd < nf$$

Penetration and shielding

$$s > p > d > f$$



1.22 A schematic diagram of the energy levels of a many-electron atom with $Z < 21$ (as far as calcium). There is a change in order for $Z \geq 21$ (from scandium onward). This is the diagram that justifies the building-up principle, with up to two electrons being allowed to occupy each orbital.



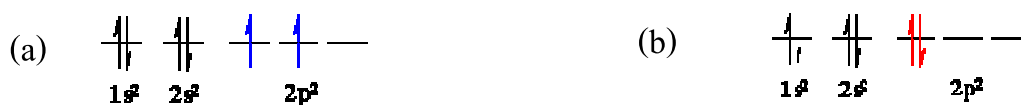
1.23 A more detailed portrayal of the energy levels of many-electron atoms in the periodic table. The inset shows a magnified view of the order near $Z = 20$, where the $3d$ elements begin.

The effects of penetration are very pronounced for $4s$ electrons in K and Ca, and in these atoms the $4s$ orbitals lie lower in energy than the $3d$ orbitals.

19
D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., 1994, Oxford.

2. Hund's rule

“การเติมอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน ให้เติมอิเล็กตรอนเดี่ยวๆ ก่อน แล้วจึงเติมอิเล็กตรอนให้เข้าคู่กัน และอิเล็กตรอนนั้นต้องมีสปินเหมือนกัน”



Number of Electrons	Arrangement	Unpaired e^-	Multiplicity
1	\uparrow — —	1	2
2	\uparrow \uparrow —	2	3
3	\uparrow \uparrow \uparrow	3	4
4	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	2	3
5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow	1	2
6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	0	1

The multiplicity is the number of unpaired electrons plus 1, or $n + 1$. This is the number of possible energy levels that depend on the orientation of the net magnetic moment in a magnetic field.

3. Aufbau (Building up principle)

ต้องเติมอิเล็กตรอนในระดับพลังงานต่ำกว่าให้เต็มก่อน แล้วจึงเติมในออร์บิทัลที่พลังงานสูงขึ้นไป

	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$			
$n=1$	1s				hydrogen	$1s^1$	
$n=2$	2s	2p			helium	$1s^2$	
$n=3$	3s	3p	3d		lithium	$1s^2 2s^1$	[He] $2s^1$
$n=4$	4s	4p	4d	4f	beryllium	$1s^2 2s^2$	[He] $2s^2$
$n=5$	5s	5p	5d	5f	boron	$1s^2 2s^2 2p^1$	[He] $2s^2 2p^1$
$n=6$	6s	6p	6d		carbon	$1s^2 2s^2 2p^2$	[He] $2s^2 2p^2$
$n=7$	7s	7p			${}_{21}\text{Sc} = [\text{Ar}] 3d^1 4s^2$		$\text{Sc}^+ = [\text{Ar}] 3d^1 4s^1$
$n=8$	8s				${}_{26}\text{Fe} = [\text{Ar}] 3d^6 4s^2$		$\text{Fe}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^6$
					${}_{24}\text{Cr} = [\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	half filled	$\text{Cr}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^4$
					${}_{29}\text{Cu} = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	full filled	$\text{Cu}^+ = [\text{Ar}] 3d^{10}$

$3d e^-$ หลุดออกทีหลัง $4s e^-$ เพราะ $3d$ orbital มีอำนาจทะลุทะลวง (penetrate) ดีกว่า $3s$ orbital ทำให้ $3d e^-$ เข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า $4s e^-$

21

Many-electron atoms

เขียน wave function ของ n electron atom

$$\Psi = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_n)$$

แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันมีการกระจายแบบทรงกลมรอบๆนิวเคลียส ดังนั้นแต่ละอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ภายใต้แรงดึงดูดของนิวเคลียส รวมกับแรงผลักโดยเฉลี่ยของอิเล็กตรอนรวมกัน

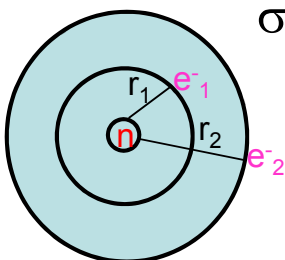
ค่าแรงผลักโดยเฉลี่ยเปรียบให้เป็น point negative charge ไปลบออกจากค่า Z (nuclear charge) ของค่าจริง

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

Z_{eff} = effective nuclear charge (ประจุนิวเคลียสที่แท้จริง)

Z = atomic number

σ = shielding constant



e^- ได้รับแรงดึงดูดจากนิวเคลียส $< e^-$ $\because r_2 > r_1$

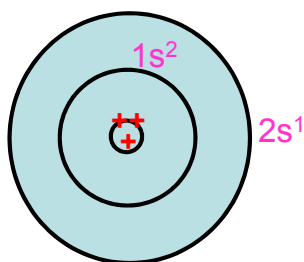
e^- ได้รับประจุนิวเคลียสที่แท้จริง = 2 (เท่ากับ Z)

e^- ได้รับประจุนิวเคลียสที่แท้จริง < 2 \because ถูก e^- บดบังแรงดึงดูดจากนิวเคลียส

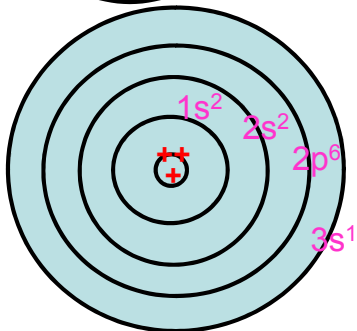
22

Effective nuclear charge (Z_{eff} หรือ Z^*)

อิเล็กตรอนในวงในมีแนวโน้มอยู่ระหว่างนิวเคลียสและวงนอก ทำให้อิเล็กตรอนในวงในป้องกันการดึงดูดของนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนในวงนอก เช่น



${}^3\text{Li} (1s^2 2s^1)$ สองอิเล็กตรอนใน $1s$ orbital อยู่ระหว่างนิวเคลียสกับหนึ่งอิเล็กตรอนใน $2s$ orbital ทำให้ $e^- 1s^2$ ไปบดบัง (shielding) การดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับ $e^- 2s^1$ คือลดประจุนิวเคลียสไปสองหน่วย ดังนั้น Z^* ควรเป็น 1.00



${}^{11}\text{Na} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$ อิเล็กตรอน 10 ตัวในวงจะบดบังอิเล็กตรอนใน $3s$ orbital ซึ่งอยู่ในวงนอก ดังนั้น $e^- 3s^1$ จะได้รับ Z^* ประมาณ 1 จากนิวเคลียส

Li และ Na ได้รับ Z^* ประมาณ 1 เท่ากัน การเพิ่มขึ้นของขนาดอะตอมจาก Li ไปยัง Cs จึงมีผลมาจากอิเล็กตรอนวงนอกเข้าไปอยู่ใน shell ที่มีค่า n เพิ่มขึ้น อิเล็กตรอนที่อยู่ใน shell เดียวกันสามารถบดบังกันได้บ้าง แต่ความสามารถในการบดบังนี้มีเพียงเล็กน้อย

23

Slater's rules กฎในการหาค่าคงที่ของการบดบังของอิเล็กตรอนใน ns และ np

1. เขียนโครงสร้างอิเล็กตรอนของธาตุเป็นลำดับและจัดเป็นหมู่ ดังนี้

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)

2. อิเล็กตรอนที่อยู่ทางขวาของ (ns , np) ที่กำลังพิจารณา ไม่มีผลต่อค่า σ

3. อิเล็กตรอนทุกตัวในหมู่ (ns , np) จะบดบังกันด้วยค่า 0.35 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

ยกเว้น อิเล็กตรอนใน $1s$ orbital บดบังด้วยค่า 0.30 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

4. อิเล็กตรอนทุกตัวในวง ($n-1$) จะบดบังกันด้วยค่า 0.85 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

5. อิเล็กตรอนทุกตัวในวง ($n-2$) และต่ำลงไปเช่น $n-3$, $n-4$, ... จะบดบังกันด้วยค่า 1.00 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

กรณีอิเล็กตรอนที่พิจารณาเป็น d หรือ f electron ใช้กฎข้อ 1-3 แต่ข้อ 4 และ 5 ใช้ข้อ 6 แทน

6. อิเล็กตรอนทุกตัวที่อยู่ทางซ้ายของอิเล็กตรอน nd , nf จะบดบัง d หรือ f electron ด้วยค่า 1.00 ต่อ 1 อิเล็กตรอน

Z* ของอิเล็กตรอนในวง valence ของอะตอม F (Z=9) $1s^2 2s^2 2p^5$

แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2) (2s, 2p)^7$

$$\sigma = (6 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 3.80$$

$$Z^* = Z - \sigma = 9 - 3.80 = 5.20$$

Z* ของอิเล็กตรอนในวง valence ของอะตอม As (Z=33) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2) (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s, 4p)^5$

$$\sigma = (4 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1.00) = 26.70$$

$$Z^* = Z - \sigma = 33 - 26.70 = 6.30$$

25

จงหา Z* ของอิเล็กตรอนใน 4s และ 3d orbital ของ Zn

อะตอม Zn (Z=30) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$

แบ่งอิเล็กตรอนเป็นหมู่ตามกฎข้อ 1 ได้ $(1s^2) (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$

$$\sigma \text{ ของ } 4s = (1 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1.00) = 25.65$$

$$Z^* = Z - \sigma = 30 - 25.65 = 4.35$$

Z* ของอิเล็กตรอนใน 4s orbital ของ Zn = 4.35

$$\sigma \text{ ของ } 3d = (9 \times 0.35) + (18 \times 1.00) = 21.15$$

$$Z^* = Z - \sigma = 30 - 21.15 = 8.85$$

Z* ของอิเล็กตรอนใน 3d orbital ของ Zn = 8.85

จากค่า Z* อธิบายได้ว่า 3d electron ถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่มากกว่าเพราะมี Z* มากกว่า ส่วน 4s electron ถูกดึงไว้ในอะตอมด้วยแรงที่น้อยกว่าเพราะ Z* น้อยกว่า ดังนั้นเมื่อ Zn เกิด ionization เป็น Zn^{2+} ดังนี้ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$ หรือ $[\text{Ar}] 3d^{10}$

อิเล็กตรอนใน 4s orbital หลุดออกไปด้วยพลังงานการเกิดไอออนที่ต่ำกว่าพลังงานการเกิดไอออนที่ต้องใช้กับอิเล็กตรอนใน 3d orbital นั่นคือ 4s orbital มีพลังงานต่ำกว่า 3d ดังนั้น 4s electron จะเสถียรน้อยกว่า 3d electron และ 4s electron หลุดก่อน 3d electron

26

ขนาดอะตอม/รัศมีอะตอม ในหมู่เดียวกัน

หมู่เดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มจากบน \longrightarrow ล่าง

เพราะจำนวน shell ของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจากบนลงล่าง จำนวน shell ที่เพิ่มขึ้น หมายถึง การเพิ่มระยะทางจากนิวเคลียสด้วย แม้จะมีการเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกที่นิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีจำนวนมากขึ้นก็ตาม แต่ผลของแรงดึงดูดนี้มีน้อยกว่าการเพิ่มระยะทางจากนิวเคลียส เมื่อพิจารณา shielding effect พบว่า Z^* จะเพิ่มขึ้นอย่างช้ามาก เมื่อมีการเพิ่มจำนวน shell (n)

จาก Slater's rule ค่า Z^* ของหมู่ IA

H = 1.0 Li = 1.3 Na = 2.2 K = 2.2 Rb = 2.2 Cs = 2.2

Na; n = 3 $Z^* = 2.2$

Cs; n = 6 $Z^* = 2.2$

27

คาบเดียวกัน: ขนาดอะตอมเพิ่มจากขวา \longrightarrow ซ้าย (n ค่าเดียวกัน)

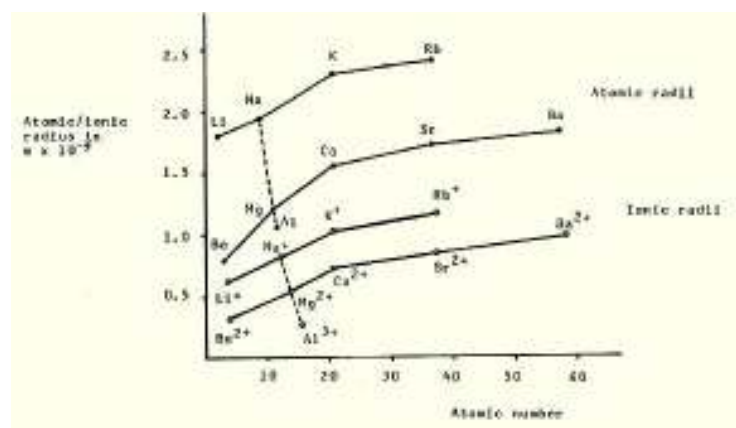
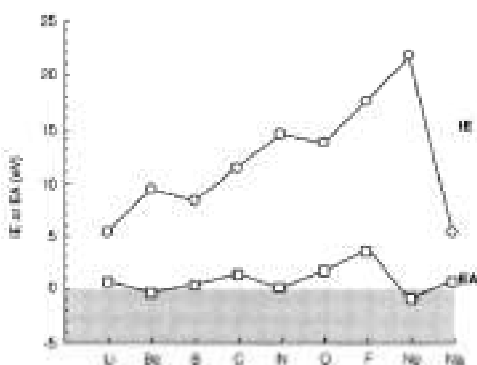
ธาตุถัดไปเพิ่มอิเล็กตรอน 1 ตัว และเพิ่มโปรตอน 1 ตัว เช่นกัน ผลที่เกิดขึ้นมี 2 อย่าง

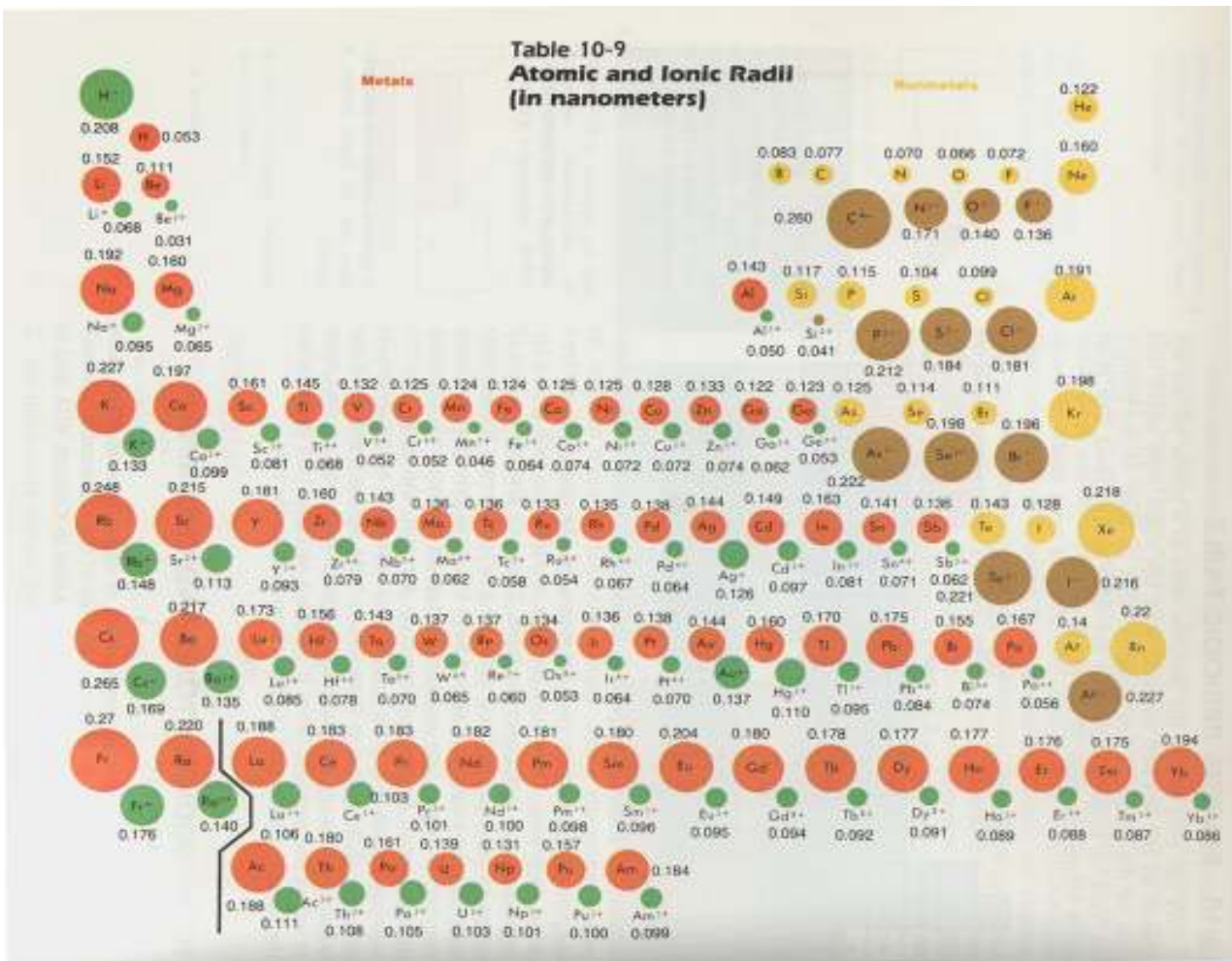
1. เมื่อมีการเพิ่มจำนวนโปรตอน ย่อมเกิดมีแรงดึงดูดของโปรตอนจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น

2. เมื่อมีการเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอน ย่อมมีผลจากการบังกันของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น จากที่มีอยู่เดิม แต่การ shielding ของอิเล็กตรอนมีผลน้อยมาก เมื่อเทียบกับค่า Z^* ที่เพิ่มขึ้น

จาก Slater's rule พบว่าผลจากค่า shielding ของอิเล็กตรอนมีน้อยมาก เห็นจากมี Z^* เพิ่มขึ้นอย่างมากในธาตุคาบที่สองนี้

Li = 1.3 Be = 1.95 B = 2.60 C = 3.25 N = 3.90 O = 4.55 F = 5.20 Ne = 5.85





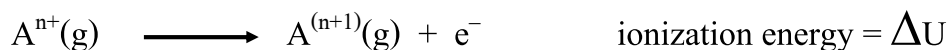
ธาตุ Transition ในแถวเดียวกัน: การเปลี่ยนแปลงขนาดอะตอมของธาตุมีน้อยมากเพราะมีการเติมอิเล็กตรอนลงในวงใน ในขณะที่ประจุของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น (ตามการเพิ่มขึ้นของเลขอะตอม) อิเล็กตรอนในวงในบดบังอิเล็กตรอนในวงนอกเพียงเล็กน้อย ทำให้ Z^* ที่อิเล็กตรอนในวงนอก (4s shell) ได้รับจึงเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ขนาดอะตอมจึงเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย

ไอออนบวก: มีขนาดเล็กกว่าอะตอมที่เป็นกลางของธาตุนั้น เนื่องจากในการเกิดเป็นไอออนบวกมักเกิดจากการดึงอิเล็กตรอนทั้งหมดในวงนอกออกไปจากอะตอมที่เป็นกลาง ทำให้มีขนาดเล็กลง

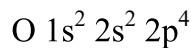
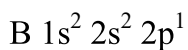
ไอออนลบ: เกิดจากการเพิ่มอิเล็กตรอนในวงนอกที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ไม่เต็ม ทำให้ Z^* ที่อิเล็กตรอนในวงนอกแต่ละตัวได้รับมีปริมาณลดลง อิเล็กตรอนเหล่านี้จึงอยู่ห่างนิวเคลียสมากขึ้น ไอออนลบจึงมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของธาตุนั้นที่เป็นกลาง

Ionization energy (IE)

Ionization energy หรือ ionization potential เป็นพลังงานที่ใช้ในการดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอมหรือไอออนในสถานะก๊าซ

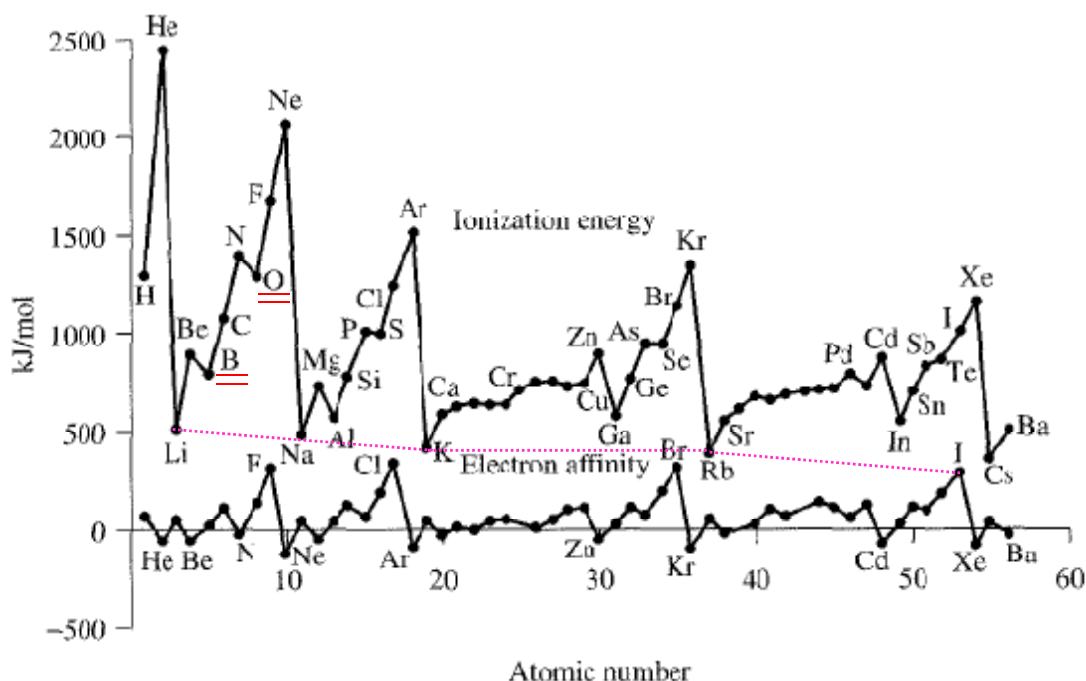


เมื่อ $n = 0$ (first ionization energy), 1, 2, ... (second, third, ...)



ในคาบเดียวกัน I.E. เพิ่มขึ้นเมื่อ nuclear charge เพิ่มขึ้น (เพิ่มจากซ้ายไปขวา) อย่างไรก็ตามในการทดลองพบว่าค่า I.E. ลดลงที่ boron และ oxygen เพราะอิเล็กตรอนที่เพิ่มเข้ามาใน 2p orbital ของธาตุ B มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ไกลจากนิวเคลียสมากกว่าอิเล็กตรอนตัวอื่น ทำให้ค่า I.E. ที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนใน 2p orbital มีค่าน้อยกว่า I.E. ที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนใน 2s orbital ส่วนอิเล็กตรอนตัวที่ 4 ใน 2p orbital ของธาตุ O นั้นมีการใช้ 2p orbital ร่วมกับอิเล็กตรอนตัวที่สาม และอิเล็กตรอนตัวที่ 4 นี้มีพลังงานสูงกว่า และอิเล็กตรอนตัวที่ 4 นี้ต้องใช้ 2p orbital ร่วมกับอิเล็กตรอนอีกตัว ดังนั้นทั้ง pairing energy และ repulsion energy ระหว่างอิเล็กตรอนทั้งสองตัวใน 2p orbital นี้จึงไปลดค่า I.E. ทำให้ค่า I.E. ที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวที่ 4 ใน 2p orbital มีค่าน้อยกว่า I.E. ที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวที่ 3 ใน 2p orbital

31



Electron affinities (EA)

Electron affinities เป็นพลังงานที่ใช้ในการเติมอิเล็กตรอนเข้าไปในอะตอมที่อยู่ในสถานะก๊าซ และอยู่สภาวะพื้นเกิดเป็นไอออนลบที่อยู่ในสถานะก๊าซ



ค่า EA บางครั้งแสดงเป็น ค่า IE ของ $A^-(g)$ ซึ่งเป็นพลังงานที่ถูกปลดปล่อยออกมาเมื่ออิเล็กตรอนถูกเติมเข้าไป

มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามหมู่และคาบเช่นเดียวกับค่า IE

ในคาบเดียวกัน EA เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา เพราะ nuclear charge เพิ่มขึ้น และรัศมีไอออนลดลง

ในหมู่เดียวกัน EA ลดลงจากบนลงล่างเล็กน้อย เพราะ nuclear charge เพิ่มขึ้น และรัศมีไอออนลดลง

EA เป็นลบ = รับอิเล็กตรอนได้ง่าย

EA เป็นบวก = ไอออนลบที่เกิดขึ้นไม่เสถียร

33

ค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
-72							+20
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-60	+240	-23	-123	0	-141	-322	+30
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
-53	+230	-44	-120	-74	-201	-348	+35
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-48	+150	-40	-116	-77	-195	-324	+40
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
-46	+160	-40	-121	-101	-190	-295	+40
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
-45	+50	-50	-101	-101	-170	-270	+40

34

Covalent and Crystal (ionic) radii

The sizes of atom and ions are also related to the ionization energies and electron affinities. As the nuclear charge increases, the electrons are pulled in toward the center of the atom, and the size of any particular orbital decreases. On the other hand, as the nuclear charge increases, more electrons are added to the atom and their mutual repulsion keeps the outer orbitals large. The interaction of these two effects (increasing nuclear charge and increasing number of electrons) results in a gradual decrease in atomic size across each period.

TABLE 2-8
Nonpolar Covalent Radii (pm)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 31																	He 31
Li 123	Be 89											B 82	C 77	N 75	O 73	F 71	Ne 69
Na 154	Mg 136											Al 118	Si 111	P 106	S 102	Cl 99	Ar 98
K 203	Ca 174	Sc 144	Ti 132	V 122	Cr 138	Mn 117	Fe 117	Co 116	Ni 115	Cu 110	Zn 125	Ga 126	Ge 122	As 120	Se 117	Br 114	Kr 111
Rb 236	Sr 191	Y 162	Zr 148	Nb 134	Mo 139	Tc 127	Ru 125	Rh 125	Pd 128	Ag 134	Cd 148	In 144	Sn 140	Sb 140	Te 136	I 133	Xe 126
Cs 235	Ba 198	La 169	Hf 144	Ta 134	W 130	Re 128	Os 126	Ir 127	Pt 130	Au 134	Hg 149	Tl 148	Pb 147	Bi 146	Po (146)	At (148)	Rn (148)

Source: E. T. Sanderstrom, *Inorganic Chemistry*, Reinhold, New York, 1967, p. 74; and E. C. M. Chen, J. C. DeJahn, and W. E. Wentworth, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 3088.

35
G.L. Miessler, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition

TABLE 2-9
Crystal Radii for Selected Ions

	Z	Element	Radius (pm)
<i>Alkali metal ions</i>	3	Li ⁺	90
	11	Na ⁺	116
	19	K ⁺	152
	37	Rb ⁺	166
	55	Cs ⁺	181
<i>Alkaline earth ions</i>	4	Be ²⁺	59
	12	Mg ²⁺	86
	20	Ca ²⁺	114
	38	Sr ²⁺	132
	56	Ba ²⁺	149
<i>Other cations</i>	13	Al ³⁺	68
	30	Zn ²⁺	88
<i>Halide ions</i>	9	F ⁻	119
	17	Cl ⁻	167
	35	Br ⁻	182
	53	I ⁻	206
<i>Other anions</i>	8	O ²⁻	126
	16	S ²⁻	170

SOURCE: K. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* 1976, A32, 751. A longer list is given in Appendix B-1. All the values are for 6-coordinate ions.

36
G.L. Miessler, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition

Excercise

1. How many orbitals are there in a shell of principal quantum number n ? (Hint: begin with $n = 1, 2, 3$ and see if you can recognize the pattern?)
2. Give the ground state electron configurations for the following species.
(a) Mn (b) Cu (c) V^{3+} (d) Fe^{2+} (e) Rh^+ (f) V^{5+} (g) Mo^{4+}
3. Account for the large decrease in electron affinity between Li and Be despite the increase in nuclear charge.
4. Suggest a reason why the increase in Z^* for a 2p electron is smaller between N and O than between C and N.

37

เคมีนิวเคลียร์ (Nuclear chemistry)



ธาตุกัมมันตรังสี (radioactive element) หมายถึง ธาตุที่แผ่รังสีได้ เนื่องจากนิวเคลียสของอะตอมไม่เสถียร เป็นธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า 82

กัมมันตรังสี (radioactivity) เป็นปรากฏการณ์ที่ธาตุแผ่รังสีได้เองอย่างต่อเนื่อง รังสีที่ได้จากการสลายตัวมี 3 ชนิด คือ รังสีแอลฟา รังสีเบต้า และรังสีแกมมา

สารกัมมันตรังสีในธรรมชาติ เช่น radium-226, uranium-238

สารกัมมันตรังสีที่มนุษย์สร้างขึ้นและใช้ในการแพทย์ เช่น cobalt-60, cesium-137

ระบบหน่วย SI วัดการสลายตัวของสารกัมมันตรังสีมีหน่วยเป็น เบคเคอเรล (becquerel, Bq) คือ จำนวนนิวเคลียสของสารกัมมันตรังสีที่แตกตัวในหนึ่งวินาที

อีกหน่วยที่ใช้วัดค่ารังสีคือ curie, Ci ซึ่งเดิมนั้นนิยามจากการเกิดปฏิกิริยาของ Ra-226 บริสุทธิ์ 1 กรัม โดยนิยามว่า 1 Ci เท่ากับปฏิกิริยาการสลายตัวของนิวเคลียสของเรเดียมที่อัตรา 3.7×10^{10} Bq ปัจจุบันทาง SI ไม่แนะนำให้ใช้หน่วยวัด Ci อีกต่อไป

38

ปฏิกิริยาเคมีเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่อยู่นอก

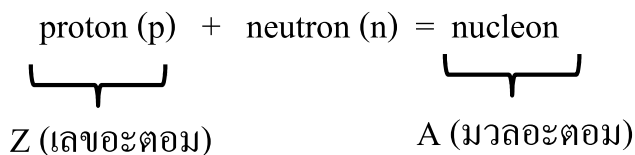
นิวเคลียส

Chemical Reactions	Nuclear Reactions
Occur when bonds are broken	Occur when nuclei emit particles and/or rays
Atoms remain unchanged, although they may be rearranged	Atoms often converted into atoms of another element
Involve only valence electrons	May involve protons, neutrons, and electrons
Associated with small energy changes	Associated with large energy changes
Reaction rate influenced by temperature, particle size, concentration, etc.	Reaction rate is not influenced by temperature, particle size, concentration, etc.

39

นิวเคลียส

นิวเคลียส ประกอบด้วย



${}^A_Z\text{X}$ หรือ ${}_Z\text{X}^A$ คือ nuclei

Isotope: เลขอะตอมเท่ากัน เลขมวลต่างกัน

เช่น ${}^{14}_6\text{C}$ และ ${}^{12}_6\text{C}$

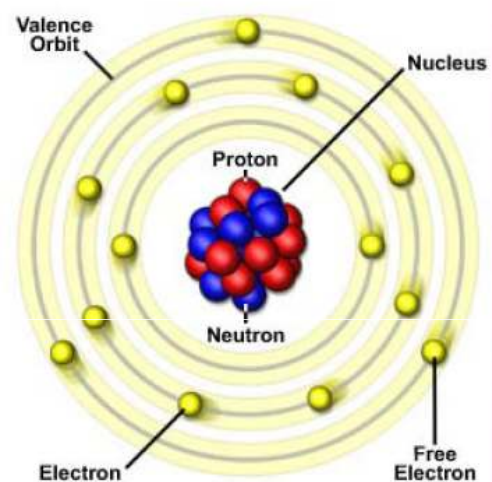
Isobar: จำนวน nucleon เท่ากัน (มวลอะตอมเท่ากัน)

เช่น ${}^{14}_6\text{C}$ และ ${}^{14}_7\text{N}$

Isotone: จำนวน neutron เท่ากัน

เช่น ${}^{14}_7\text{N}$ และ ${}^{15}_8\text{O}$

ALUMINUM ATOM

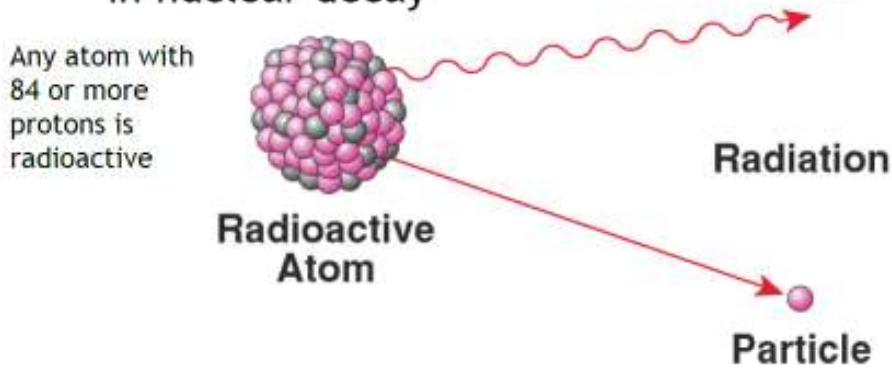


Aluminum Atom

13 electrons,
13 protons,
14 neutrons

40

- Radioactivity - the spontaneous emission of a stream of particles or electromagnetic rays in nuclear decay

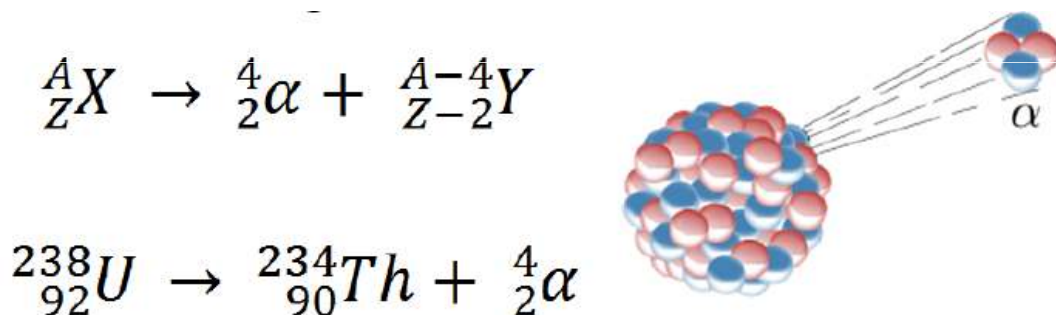


	Alpha (α)	Beta (β)	Gamma (γ)
Symbol	${}^4_2\text{He}$	e^-	γ
Charge	2+	1-	0
Approximately energy	5 MeV	0.05 – 1 MeV	1 MeV
Penetrating power	Low (0.05 mm body tissue)	moderate (4 mm body tissue)	high (penetrates body easily)

Types of radioactive emission

1. Alpha emission

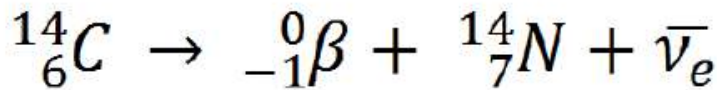
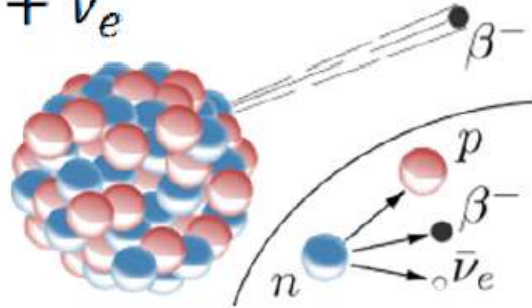
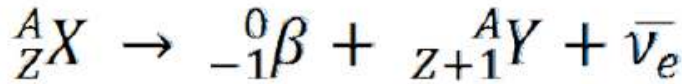
- นิวเคลียสที่ให้ α เป็นนิวเคลียสที่หนัก มีเลขมวล > และมีจำนวนนิวตรอนน้อยกว่าที่ควร
- สูญเสีย 2 proton และ 2 neutron
- นิวเคลียสใหม่ที่เกิดขึ้นมีเลขอะตอมน้อยกว่าเดิม 2 และเลขมวลน้อยกว่าเดิม 4



Uranium-238 into Thorium-234

2. Beta emission (${}^0_{-1}\beta$ หรือ β^-)

- เป็น decompose ของนิวตรอนไปเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน (${}^1_0n \rightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}e$)
- นิวเคลียสที่ให้ β^- มีนิวตรอนมากเกินไป
- นิวเคลียสใหม่ที่เกิดขึ้นมีจำนวนนิวตรอนน้อยลง และโปรตอนเพิ่มขึ้น
(นิวเคลียสที่เกิดใหม่มีเลขมวลคงเดิม เลขอะตอมเพิ่มขึ้น 1)

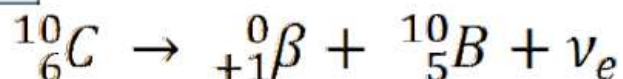
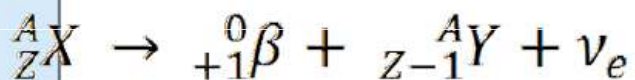
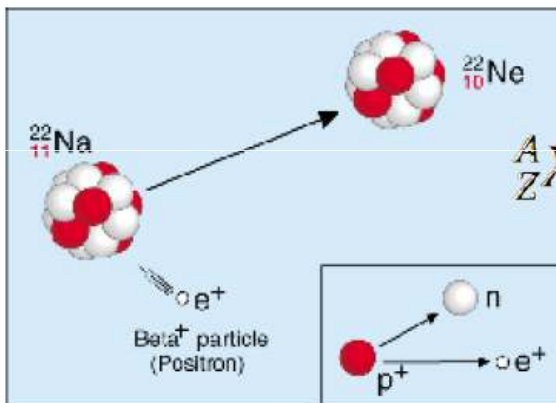


Carbon-14 into Nitrogen-14

43

3. Positron emission (${}^0_{+1}\beta$ หรือ β^+ คืออิเล็กตรอนที่มีประจุบวก)

- เป็น conversion ของโปรตอนไปเป็นนิวตรอนและpositron (${}^1_1p \rightarrow {}^1_0n + {}^0_{+1}e$)
- นิวเคลียสที่ให้ β^+ มีโปรตอนมากเกินไป
- นิวเคลียสใหม่ที่เกิดขึ้นมีจำนวนนิวตรอนคงเดิม และโปรตอนลดลง
(นิวเคลียสที่เกิดใหม่มีเลขมวลคงเดิม เลขอะตอมน้อยกว่าเดิม 1)



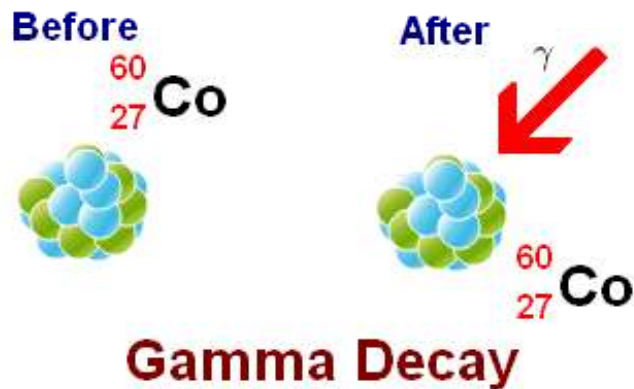
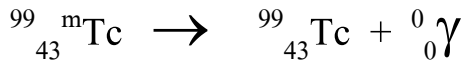
Carbon-10 into Boron-10

44

4. Gamma emission (γ)

อะตอมอยู่ที่ excited state ซึ่งไม่เสถียรจึงกลับมาอยู่ที่พลังงานต่ำโดยคาย electromagnetic radiation ออกมาด้วยซึ่งคือ γ -ray

นิวเคลียสที่ได้มามีพลังงานที่ต่ำกว่า แต่ไม่มีการเปลี่ยนเลขอะตอมและมวลอะตอม



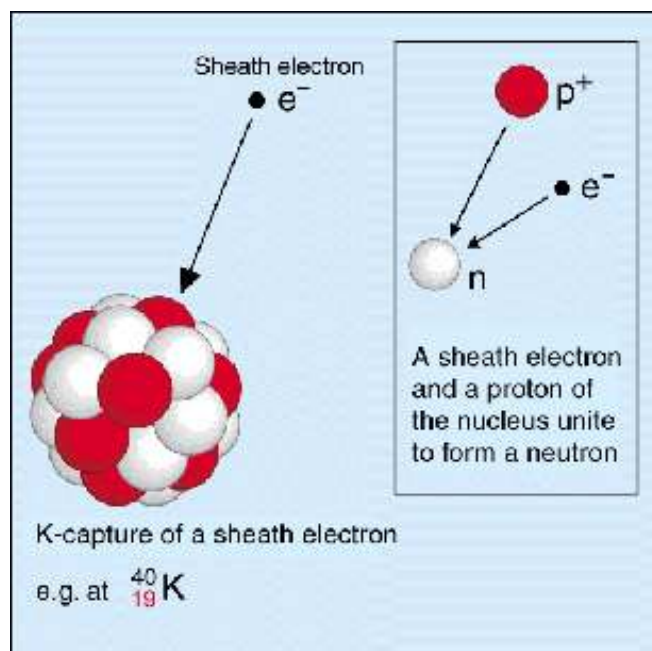
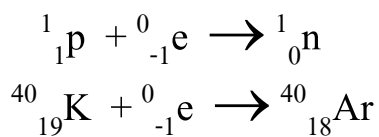
<http://chemistry.tutorvista.com/nuclear-chemistry/nuclear-chain-reaction.html>

45

5. Electron capture

- เป็นการสลายตัวของนิวตรอนโดยจับหรือรับอิเล็กตรอนจาก inner orbital ของอะตอม ทำให้โปรตอนเปลี่ยนเป็นนิวตรอน

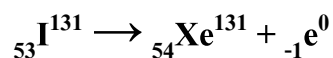
- นิวเคลียสที่เกิดใหม่มีเลขอะตอมน้อยกว่าเดิม 1 แต่มวลคงเดิม



<http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/e/electroncapture.htm>

46

A nuclear reaction involves the conversion of unstable radioactive element to stable new element with the emission of some radioactive rays. This conversion of unstable radioactive element to stable nuclei is called as nuclear transmutation or nuclear transformation. For example; Iodine-131 converts in Xenon-131 with the emission of beta rays.



Nuclear transmutation can be two types.

1. Natural transmutation

- alpha emission
- beta emission
- positron emission
- gamma emission

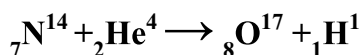
2. Artificial transmutation

47

Artificial Transmutation

The conversion of one element into another element by artificial means is called as artificial transmutation.

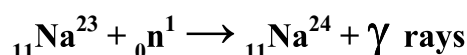
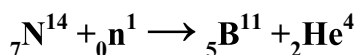
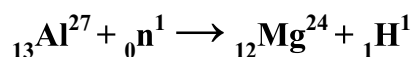
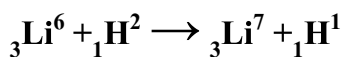
Artificial transmutation leads to the discovery of many subatomic particles and new elements. Rutherford observed first artificial transmutation during the bombardment of alpha particles on nitrogen nucleus to form oxygen isotope with proton.



Later in 1932 James Chadwick also used artificial transmutation and discovered a subatomic particle, neutron through the bombardment of alpha particles on Beryllium-9 to form Carbon-12 and neutron particle.

Transmutation can be carried out with different particles like proton (${}_{1}\text{H}^1$), alpha particle (${}_{2}\text{He}^4$), deuteron (${}_{1}\text{H}^2$), neutron (${}_{1}\text{n}^0$) etc.

Some common examples of artificial transmutation are



48

Nuclear fission and electric power plants

In a typical nuclear fission process, a neutron collides with a large atom, such as uranium-235, and forms a much less stable nuclide that spontaneously decomposes into two medium sized atoms and 2 or 3 neutrons. For example, when uranium-235 atoms are bombarded with neutrons, they form uranium-236 atoms, which decompose to form atom such as krypton-95 and barium-138 as well as neutrons.

